



DOMENICA TONELLI
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE "TOSO MONTANARI"
 UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
 DOMENICA.TONELLI@UNIBO.IT

NANOMATERIALI PER LO SVILUPPO DI SENSORI ELETTROCHIMICI

Vengono descritti alcuni sensori elettrochimici, fabbricati nel Dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna, al fine di evidenziare le potenzialità delle nanotecnologie in campo sensoristico. La tecnica usata per la modifica dei substrati conduttori è la deposizione elettrochimica. In particolare, i nanomateriali sfruttati per lo sviluppo dei sensori sono polimeri conduttori o a stampa molecolare, nanoparticelle di argento ed un composito a base di nanotubi di carbonio e ossido di grafene. Le applicazioni riportate riguardano il settore alimentare.

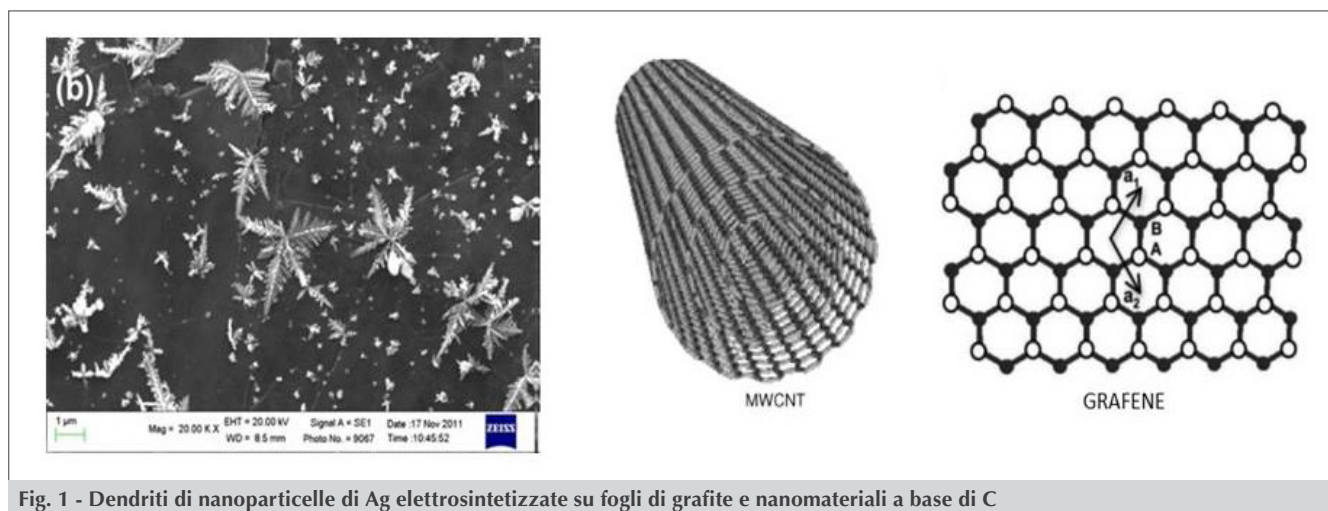


Fig. 1 - Dendriti di nanoparticelle di Ag elettrosintetizzate su fogli di grafite e nanomateriali a base di C

Nell'ultimo decennio le nanotecnologie hanno rappresentato uno degli approcci più all'avanguardia nel settore della chimica analitica ed in particolare per il "sensing" [1]. I nanomateriali hanno componenti strutturali con almeno una dimensione nell'intervallo 1-100 nm. Vengono solitamente classificati come 0D, 1D 2D, a seconda che tutte le dimensioni, oppure due o una sola siano nanometriche. Per esempio le nanoparticelle appartengono ai materiali 0D, le nanofibre o nanotubi, dove la lunghezza non è nanometrica, sono esempi di materiali 1D, i nanofilm, dove solo lo spessore cade nell'intervallo 1-100 nm, appartengono ai nanomateriali 2D. Spesso alle dimensioni nanometriche si associano

proprietà chimiche, ottiche, magnetiche, termiche ed elettroniche diverse da quelle manifestate dallo stesso materiale con dimensioni maggiori, cioè dal materiale "bulk", che possono essere sfruttate per costruire (bio)sensori con prestazioni superiori, soprattutto di tipo elettrochimico [2].

I metodi elettroanalitici hanno caratteristiche peculiari legate alla semplicità operativa, al basso costo, all'accuratezza e riproducibilità, all'alta sensibilità dei dispositivi per la determinazione di specie redox attive ed alla possibilità di essere facilmente miniaturizzati. Inoltre sono a disposizione molte tecniche che prevedono sia il passaggio che l'assenza di corrente; il che aumenta no-

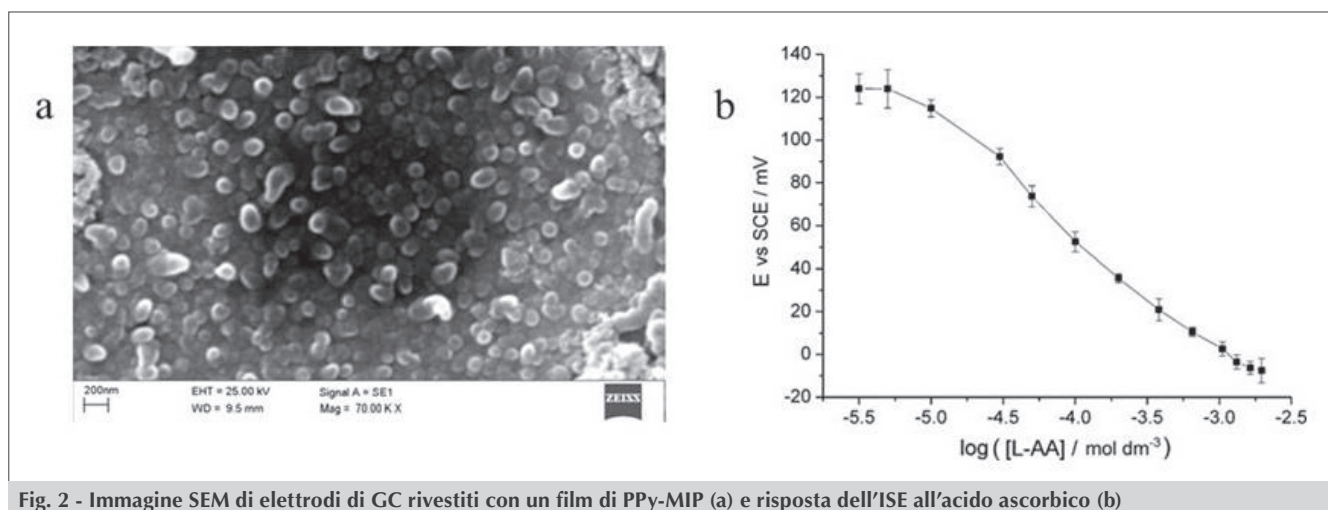


Fig. 2 - Immagine SEM di elettrodi di GC rivestiti con un film di PPy-MIP (a) e risposta dell'ISE all'acido ascorbico (b)

tevolmente le potenzialità dei sensori elettrochimici. L'ottimizzazione della risposta dipende essenzialmente dalla scelta del materiale elettrodico e, specificamente, dalla dimensione e dalla morfologia dello stesso, soprattutto quanto si impiegano tecniche a potenziale controllato. Uno degli inconvenienti di queste tecniche risiede nella scarsa selettività nei confronti degli analiti, legata essenzialmente alle sovratensioni da applicare all'elettrodo perché decorra efficacemente la reazione redox. Questo problema è stato in gran parte superato utilizzando gli elettrodi chimicamente modificati (CME) [3]. La modifica del materiale, che costituisce l'elettrodo di lavoro, genera un sensore con nuove ed interessanti proprietà, che ne migliorano notevolmente le prestazioni. Per esempio il modificante limita l'accesso all'elettrodo di sostanze interferenti, migliorando la selettività nei confronti delle molecole target, è in grado di ancorare biomolecole, può agire da sistema di preconcentrazione e presentare un'elevata area superficiale, il che conduce ad una maggiore sensibilità, può agire da mediatore redox per l'analita, può ridurre gli effetti di avvelenamento dovuto agli intermedi e/o prodotti della reazione elettrodica [4, 5].

Facendo riferimento alle nanoparticelle (NP) metalliche, sono state sviluppate, negli ultimi vent'anni, numerose tecniche di sintesi, sia fisiche che chimiche, capaci di produrre NP di dimensione, forma e composizione diverse. L'approccio fisico include tecniche come l'ablazione con il laser [6], la litogra-

fia e l'irraggiamento ad alta energia [7]. L'approccio chimico si basa essenzialmente su reazioni di riduzione, condotte con opportuni reagenti, o per via elettrochimica o fotocatalitica [8-10]. Parecchi studi hanno dimostrato che durante il processo di sintesi, la morfologia, la dimensione, la stabilità e le proprietà fisico-chimiche delle NP sono influenzate da molti fattori, che includono sia parametri cinetici che termodinamici [11]. Alla sintesi chimica possono essere associati problemi di tossicità derivanti dall'utilizzo di reagenti pericolosi, come solventi organici, agenti riducenti e stabilizzanti, che servono per prevenire l'agglomerazione delle NP [12].

I film di nanoparticelle per applicazioni sensoristiche richiedono lo sviluppo di tecniche di deposizione controllate. Gli approcci elettrochimici sono spesso riportati come metodi elettivi per produrre le nanostrutture o il nanopatterning della superficie elettrodica, perché risultano semplici e a basso costo. Inoltre, quando il film modificante è prodotto per via elettrochimica, esso risulta molto più stabile perché l'adesione delle NP al materiale conduttore è nettamente superiore [13].

In questo articolo vengono descritti alcuni sensori elettrochimici che sfruttano elettrodi modificati con nanomateriali di diversa natura, al fine di ottenere migliori prestazioni in termini di selettività o di sensibilità. Gli esempi riportati sono stati applicati essenzialmente al settore alimentare, anche se possono trovare impiego in ambiti ambientale e biomedico.

Determinazione di acido ascorbico con MIP

L'acido L-ascorbico (AA) è coinvolto in processi biochimici di notevole rilevanza. È una vitamina idrosolubile e termolabile che non può essere sintetizzata dagli esseri umani, quindi deve essere introdotta con la dieta. L'AA riveste un ruolo importante nel corpo come scavenger di radicali liberi e questa attività è fondamentale nella prevenzione di malattie come il cancro o il morbo di Parkinson. Esso è contenuto in quantità rilevante in molti frutti e verdure e viene, molto spesso, aggiunto intenzionalmente a molti cibi, bibite e prodotti farmaceutici, come agente antiossidante. L'ossidazione diretta di AA agli elettrodi convenzionali di Au, Pt o carbone vetroso (GC) non è facile da realizzare a causa dell'avvelenamento del materiale elettrodico, provocato dai prodotti di ossidazione, il che comporta un trasferimento elettronico lento ed una scarsa riproducibilità nella misura quantitativa [14, 15].

Nel laboratorio di analitica è stato sviluppato un sensore potenziometrico per la misura accurata di AA in succhi di frutta, basato su un elettrodo di GC modificato con un film di polipirrolo (PPy) nanometrico, a stampo molecolare (MIP). La Fig. 2a mostra un'immagine ottenuta al microscopio elettronico (SEM) dell'elettrodo modificato con il film di PPy parzialmente sovraossidato, in cui si nota il ricoprimento uniforme e le nanostrutture con morfologia granulata.

Il lavoro, pubblicato nel 2011, descrive per la prima volta l'utilizzo di un elettrodo iono-elettivo basato su un MIP per la determinazione dell'AA in forma di monoanione, in quanto le misure sono state condotte in soluzione di tampone fosfato a pH=5,5 ($pK_{a1}=4,1$).

Fino al momento della pubblicazione dell'articolo, il PPy e il PPy sovraossidato erano stati usati solo come rilevatori potenziometrici, in cromatografia ionica, per la determinazione, rispettivamente, di anioni e cationi [16]. Il fatto di usare un nanopolimero a stampo molecolare consente di incrementare le prestazioni in termini di selettività. Per ottenere un film di PPy ben adeso al GC, il polimero è stato depositato per via elettrochimica, applicando un potenziale anodico ad una soluzione di monomero 50 mM e di AA 20 mM.

Il responso allo ione ascorbato è molto più alto quando si usa il polimero a stampo molecolare ri-

spetto al polimero normale, anch'esso elettrosintetizzato nelle stesse condizioni, ma in assenza della molecola di AA, cioè della molecola stampo. Ciò conferma che il processo di "imprinting molecolare" crea un nano-ambiente per il riconoscimento dello ione ascorbato, grazie alla presenza di specifici siti di interazione molecolare all'interfaccia membrana polimerica/elettrolita, dove si verifica il processo reversibile di scambio ionico tra l'ascorbato e lo ione drogante il polimero conduttore.

Nella Fig. 2b è riportata una curva di risposta dell'ISE per l'ascorbato: la pendenza del tratto lineare è in accordo con il valore previsto per uno ione monovalente, la linearità della risposta si estende per circa 3 decenni (5×10^{-6} - 2×10^{-3} M) e il limite minimo di rivelazione risulta 3 μ M.

La selettività dell'elettrodo ISE è stata valutata seguendo le indicazioni IUPAC [17], prendendo in considerazione i seguenti anioni: solfato, cloruro, bicarbonato, nitrato, acetato, ossalato, tartrato, citrato e acetilacetilato. I risultati ottenuti hanno confermato che l'ISE presenta una notevole selettività nei confronti dello ione ascorbato.

Sensori per la misura dei radicali OH

Tra i radicali liberi sono molto importanti i ROS (reactive oxygen species), prodotti da tutti gli esseri viventi che utilizzano l'ossigeno per il loro metabolismo. Quando la produzione dei ROS non è più bilanciata dalla capacità dei sistemi biologici di detossificare gli intermedi reattivi o di riparare i danni che ne risultano, non si è più in condizioni di omeostasi, quindi si verifica lo stress ossidativo delle cellule. Questa condizione può indurre l'insorgenza di molte malattie, quali l'ischemia, i morbi di Parkinson e Alzheimer e la carcinogenesi. Tra i ROS i radicali OH sono tra i più reattivi e pericolosi. Di conseguenza la loro rapida e selettiva determinazione è fondamentale in biomedicina.

La determinazione diretta dei radicali OH è molto difficile perché hanno un tempo di vita cortissimo (10^{-10} s). In genere si determinano facendoli reagire con una molecola sonda, che poi viene sottoposta ad un processo di separazione dai composti in soluzione, ed infine determinata con tecniche strumentali sofisticate, di tipo cromatografico o elettroforetico [18].

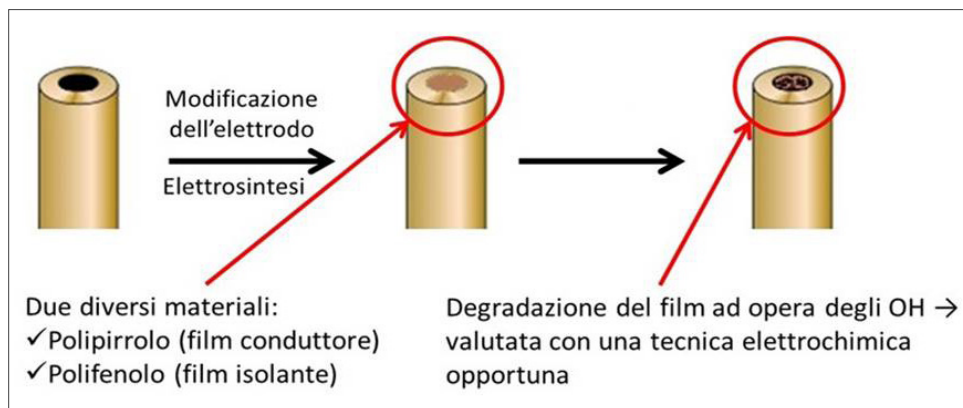


Fig. 3 - Schema dell'approccio usato per la determinazione dei radicali OH, che sfrutta l'attacco di un film nanometrico di polimero conduttore o isolante, elettrosintetizzato su un elettrodo di GC

Abbiamo messo a punto due sensori elettrochimici basati su elettrodi di GC modificati, tramite elettrodeposizione, con film nanometrici di un polimero conduttore (polipirrolo) [19] o isolante (polifenolo) [20], che sfruttano il seguente approccio. Generando nella soluzione, dove l'elettrodo è immerso, i radicali OH, tramite fotolisi dell'acqua ossigenata o tramite la reazione di Fenton, si verifica l'attacco al film polimerico e ciò ne provoca una degradazione. La valutazione dell'entità della degradazione con una tecnica elettroanalitica, una volta che l'elettrodo viene estratto dalla soluzione in cui si è avuta la generazione degli OH, permette la loro quantificazione senza alcuna procedura separativa, in quanto il film modificante agisce da son-

da per i radicali (Fig. 3). Tra i polimeri conduttori il PPy è usato molto frequentemente, grazie al fatto che possiede alta conducibilità elettrica ed alta stabilità in aria ed in mezzi acquosi. La sua conducibilità può essere incrementata attraverso un processo di ossidazione con reagenti chimici o per via elettrochimica. Il processo (doping) inietta cariche positive nello scheletro del polimero, mentre piccoli anioni vengono incorporati tra le catene per mantenere l'elettroneutralità. Se l'azione ossidante è troppo forte, si creano gruppi carbossilati; la presenza di cariche negative sul polimero genera un materiale sovraossidato, che tende ad escludere le specie anioniche. Ciò ha come conseguenza la diminuzione dell'elettroattività e della conducibilità del polipirrolo. I radicali OH sono in grado di provocare il fenomeno della sovraossidazione.

Il sensore basato sul GC modificato con il film nanometrico di PPy (spessore medio \pm SD: $9,5 \pm 0,9$ nm) è stato messo a punto per verificare se il grado di sovraossidazione, misurato tramite la diminuzione della carica associata al processo di "doping",

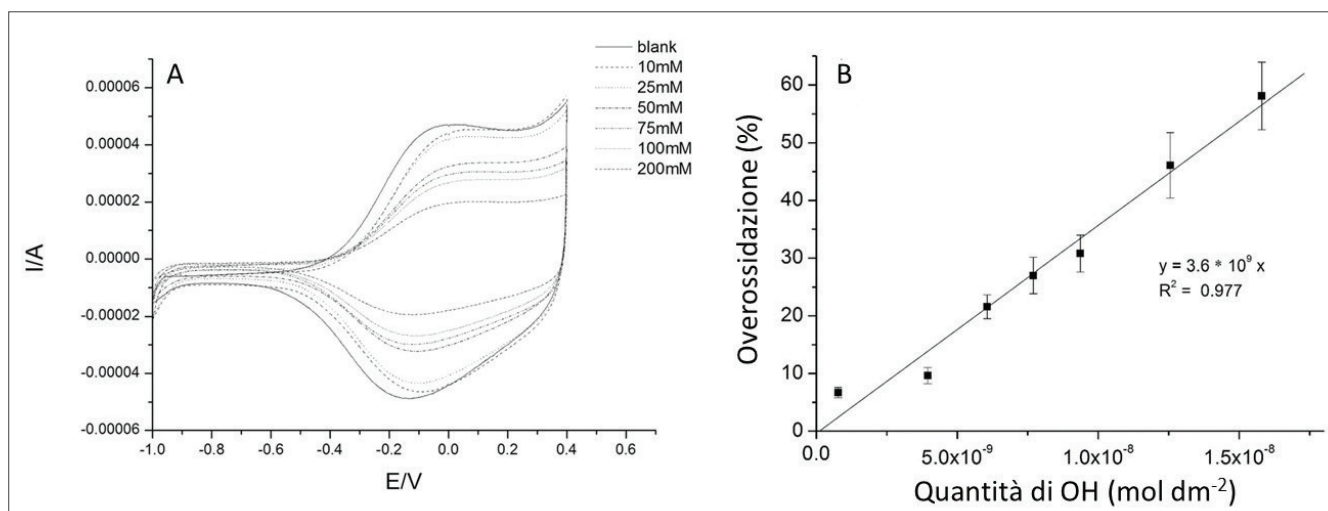


Fig. 4 - Voltammogrammi ciclici, registrati alla velocità di scansione di $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ in LiClO_4 $0,1 \text{ M}$, acquoso contenente HClO_4 $0,01 \text{ M}$, ad un elettrodo di PPy-GC dopo 5 min di attacco da parte di concentrazioni crescenti di radicali OH ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ vedi legenda) (A); sovraossidazione (%), vs la quantità di radicali OH che raggiunge l'elettrodo (B)

fosse proporzionale alla quantità di radicali OH che raggiungono la superficie dell'elettrodo.

In Fig. 4A si riportano le voltammetrie cicliche registrate per un CME immerso per 5 minuti in soluzioni contenenti varie concentrazioni di H₂O₂. Ovviamente la produzione di radicali OH cresce con la concentrazione di acqua ossigenata e ciò viene evidenziato dalla maggiore percentuale di sovraossidazione del polimero (diminuzione del segnale analitico). La Fig. 4B mostra la percentuale di sovraossidazione del film nanometrico di PPy in funzione della quantità totale di radicali OH che raggiunge l'elettrodo. Il trend è lineare ed il limite di rivelazione risulta 3×10^{-10} mol dm⁻².

Il sensore presenta una buona riproducibilità di risposta e un'ottima selettività nei confronti di altri radicali, quali quello derivante da 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolin-6-acido solfonico) ABTS⁺, il superossido e gli alchilperossidi. Il film potrebbe essere attaccato solo da fortissimi ossidanti come lo ione permanganato che, fortunatamente, non sono presenti nei campioni reali.

Il sensore può essere utilizzato per la valutazione della capacità antiossidante di campioni alimentari, espressa sulla base dell'abilità di "scavenging" dei radicali OH. In confronto ad altri sensori riportati in letteratura, ha il vantaggio di non richiedere alcuna molecola sonda per la valutazione dell'attacco al film polimerico ed alcun reagente costoso o pericoloso per la sua fabbricazione. Inoltre la modifica della superficie elettrodica è molto veloce, perciò potrebbe essere sfruttato per lo sviluppo di un kit per la rivelazione rapida di radicali OH.

Nel campo alimentare, gli antiossidanti (AO) vengono definiti come quei composti che, se presenti a basse concentrazioni rispetto a substrati ossidabili, sono in grado di inibire o ritardare in modo significativo la loro ossidazione [21].

La loro azione nel corpo umano protegge dall'attacco dei radicali liberi e rallenta il progredire di molte malattie croniche legate all'invecchiamento. È stata infatti trovata una proporzionalità inversa tra l'assunzione di frutta e vegetali e la mortalità dovuta alle malattie legate all'invecchiamento, e questo risultato è stato attribuito alla presenza degli AO in questi alimenti [22]. Allo scopo di quantificare la capacità antiossidante di molti componenti pre-

senti negli alimenti, sono stati proposti nel tempo molti saggi, quali DPPH, ABTS e ORAC, per citarne solo alcuni [23]. I sensori sopra descritti sono stati impiegati per valutare la capacità antiossidante di molti composti e di succhi di frutta. Inoltre i dati risultanti sono stati confrontati con quelli ottenuti con i metodi standard sopra citati, dimostrando una correlazione con il metodo ORAC [24]. Si conclude che i sensori basati sui film nanometrici di polimeri conduttori o isolanti possono essere usati con successo per la valutazione degli intake di antiossidanti.

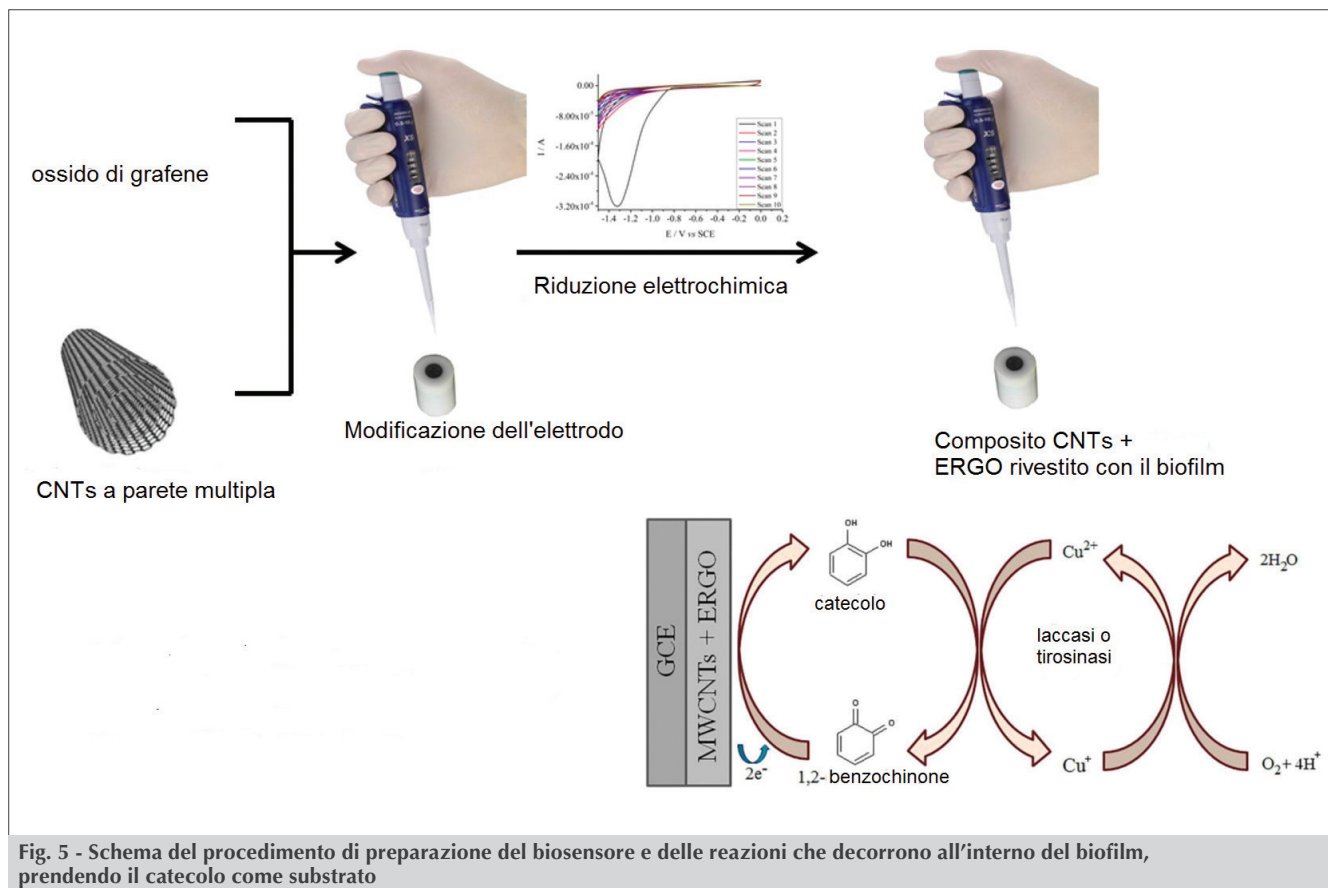
Biosensori per la determinazione di polifenoli

I polifenoli abbondano nel regno vegetale. Le loro proprietà antiossidanti si traducono per l'uomo nell'azione di contrasto ai radicali liberi, a tutto vantaggio della prevenzione dell'invecchiamento precoce e delle malattie degenerative. Negli ultimi anni la letteratura ha riportato esempi di biosensori elettrochimici, basati su ossidasi, in cui i supporti sono stati modificati con nanomateriali a base di carbonio (ad esempio, nanotubi, CNT, e grafene, G, vedi Fig. 1) al fine di favorire il trasferimento elettronico tra il centro attivo del biocatalizzatore e l'elettrodo [25, 26].

In un recente lavoro abbiamo investigato le prestazioni di due biosensori a base di laccasi e tirosinasi, che sono stati supportati su elettrodi di GC modificati con un composito costituito da grafene ossido (GO) e nanotubi di C a parete multipla (MWCNT), per la valutazione dei polifenoli [27].

Entrambi gli enzimi sono cupro-ossidasi, perché la loro attività è dovuta alla presenza di ioni rame nei centri attivi. Prima dell'applicazione del film enzimatico gli elettrodi di GC, modificati per drop-casting con il nanocomposito, sono stati sottoposti ad una riduzione elettrochimica (10 cicli di voltammeteria ciclica, tra 0 e -1,3 V vs SCE), allo scopo di ridurre il GO, ottenendo così un materiale ridotto (ERGO) con caratteristiche di conducibilità elettrica simili a quelle del grafene. Questo tipo di riduzione rappresenta un metodo "green" poiché evita l'uso di reagenti riducenti pericolosi, come l'idrazina.

La scelta di partire dal GO e non direttamente dal grafene è legata al basso costo, alla disponibilità commerciale ed alla stabilità delle sospensioni



acquose. Gli enzimi sono stati applicati sul nanocomposito per drop casting e particolare attenzione è stata dedicata alla scelta della membrana di immobilizzazione, che deve evitare il rilascio del biomateriale durante l'utilizzo del biosensore in soluzione (Fig. 5).

Per l'enzima tirosinasi, il sistema ottimale di immobilizzazione è risultato il chitosano, mentre per la laccasi la membrana a base di albumina di siero bovino reticolata con glutaraldeide. Gli enzimi tirosinasi e laccasi sono stati supportati utilizzando, per la prima volta, un composito a base di MWCNT e ERGO, sfruttando così sia l'aumentata area superficiale, sia il trasferimento elettronico più veloce tra il chinone, prodotto enzimaticamente, e l'elettrodo modificato sottostante (meccanismo di funzionamento descritto in Fig. 5). Infatti i due biosensori sono di tipo amperometrico, perché si registra la corrente di riduzione che passa all'elettrodo, applicando un opportuno potenziale, in presenza di polifenoli. La scelta dell'ibrido dei due nanomateriali,

per la modifica del GC, deriva da uno studio approfondito, condotto preliminarmente, per valutare le prestazioni dei singoli nanomateriali di C o di entrambi con diverse configurazioni [28].

I biosensori sono stati impiegati per la determinazione del catecolo e di altri polifenoli, precisamente: pirogallolo, epicatechina, acido gallico, acido 1,2-di-idrossibenzoico, acido caffeico, acido clorogenico, rutina, catechina e dopamina. Inoltre la loro applicabilità è stata dimostrata quantificando il contenuto di polifenoli, espresso come equivalenti di epicatechina, in succhi di frutta che contenevano quantità variabili di composti antiossidanti. L'unico pretrattamento applicato ai campioni analizzati consisteva nella loro centrifugazione ed opportuna diluizione in tampone. I risultanti valori di polifenoli erano in buon accordo con le quantità determinate con metodi analitici standardizzati. Le prestazioni del biosensore a base di laccasi sono risultate nettamente superiori a quelle del biosensore a base di tirosinasi, soprattutto in termini di tempo di vita

(più di un mese se mantenuto in tampone acetato, pH 4,50 a 4 °C, contro due giorni). Questo risultato non è sorprendente perché è noto che la tirosinasi è un enzima molto instabile [29].

Si è tentato anche di stabilire una correlazione tra la capacità antiossidante dei succhi analizzati ed il contenuto di polifenoli. I dati ottenuti erano in linea con quelli riferibili al metodo standard ABTS [24], quando i succhi non contenevano vitamina C o carotenoidi, perché, in questo caso, la capacità antiossidante è fortemente legata alla presenza di tali composti. Perciò il biosensore a base di laccasi potrebbe essere utilizzato di routine per la determinazione dei polifenoli totali in matrici alimentari, al fine di fare una stima della loro qualità nutrizionale.

Determinazione di perossido di idrogeno

Anche l'acqua ossigenata, H_2O_2 , appartiene ai ROS. È un coprodotto di molte reazioni di ossidazione ed è un intermedio essenziale nel settore tessile, cartario, alimentare, farmaceutico, clinico e in molti processi industriali. Recentemente, la sua rivelazione è diventata cruciale nelle celle a combustibile perché la sua velocità di riduzione influenza le prestazioni di questi dispositivi. Di conseguenza, assume particolare importanza la sua determinazione con un metodo semplice, rapido, sensibile e a basso costo. I metodi convenzionali di riduzione di H_2O_2 si basano su titolazioni, spettrofotometria e chemiluminescenza, ma richiedono procedure sperimentali lente e grandi volumi di campione.

Questo analita si può determinare con tecniche amperometriche, se si riescono a superare i problemi connessi all'uso dei più comuni materiali elettrodi e, precisamente, gli alti potenziali da applicare, sia che venga rivelato in ossidazione o riduzione perché le cinetiche sono lente, e l'avvelenamento che si verifica sulla superficie del sensore, soprattutto se si opera in ossidazione [30]. Quando si usano elevate sovratensioni, la selettività dei metodi elettroanalitici diventa spesso insufficiente a causa delle reazioni redox che coinvolgono sostanze interferenti. Il problema può essere superato utilizzando biosensori, ma sfortunatamente essi manifestano parecchi inconvenienti, collegati alla limitata stabilità ed attività degli enzimi immobilizzati [31]. Nella prima decade degli anni Duemi-

la, la determinazione dell'acqua ossigenata è stata condotta usando CME modificati con materiali inorganici ed, in particolare, con NP metalliche [32]. Abbiamo proposto un sensore basato su fogli di grafite, modificati con strutture nanodendritiche di Ag, sintetizzate per elettrodeposizione (step di potenziale da + 1,00 a -0,40 V, vs SCE/ KNO_3 , per 10 s) da soluzioni contenenti gli ioni Ag [33]. Dapprima la sintesi delle nanostrutture di Ag è stata studiata in assenza di tensioattivi o agenti templanti, poi in presenza di sodio 1-nonansolfonato (NS) o di polivinilpirrolidone (PVP), e gli elettrodi sono stati testati al fine di valutare quale di essi manifestasse le migliori prestazioni nei confronti dell'elettroreduzione di H_2O_2 .

Gli elettrodi fabbricati senza additivi o in presenza di NS mostravano prestazioni simili, mentre quelli ottenuti in presenza di PVP esibivano prestazioni decisamente peggiori, soprattutto in termini di sensibilità. I fogli flessibili di grafite, modificati con le tre procedure di elettrosintesi, sono stati caratterizzati con la microscopia elettronica (SEM) che ha rivelato la presenza di strutture dendritiche, quando la sintesi è condotta in assenza di additivi o in presenza di NS, di forma e dimensioni più o meno simili (Fig. 1). Al contrario, in presenza di PVP, si ottengono NP sferiche, di dimensioni inferiori. Questa morfologia è dovuta all'azione protettiva del PVP che promuove la nucleazione dell'argento ed impedisce l'aggregazione tra particelle, limitando così la formazione di dendriti. I nostri risultati suggeriscono che le strutture nanodendritiche mostrano un'attività elettrocatalitica superiore a quella degli aggregati sferici, evidenziando così un effetto, sulla risposta elettrochimica, della morfologia dei nanomateriali.

I migliori segnali sono stati ottenuti operando ad un potenziale di -0,4 V in tampone fosfato (pH 6,7) ed il sensore esibiva una risposta lineare all'acqua ossigenata da 0,1 a 3,5 mM, con un limite minimo di rivelazione pari a 20 μ M. Queste prestazioni sono nettamente migliori rispetto a quelle mostrate da sensori simili descritti in letteratura.

Gli esempi qui riportati, anche se riferibili solo ai sensori elettrochimici, rendono conto delle notevoli potenzialità di nanotecnologie in campo sensoristico.



BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Maduraiveeran, M. Sasidharan, V. Ganesan, *Biosens. Bioelectron.*, 2018, **103**, 113.
- [2] J. Perez, L. Bax, C. Escolano. Roadmap Report on Nanoparticles, Willems & Van DenWildenberg, Barcelona, Spain, 2005.
- [3] R.W. Murray, A.G. Ewing, R.A. Durst, *Anal. Chem.*, 1987, **59**, 379.
- [4] X. Luo, A. Morrin, A.J. Killard, M.R. Smyth, *Electroanalysis*, 2006, **18**, 319.
- [5] S. Sharma, N. Singh, V. Tomar, R. Chandra, *Biosens. Bioelectron*, 2018, **107**, 76.
- [6] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T.J. Kondow, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 9050.
- [7] G. Zhang, D.J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5616.
- [8] S. Eustis, H.Y. Hsu, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 4811.
- [9] L. Rodríguez-Sánchez, M.C. Blanco, M.A. Lopez-Quintela, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **104**, 9683.
- [10] A. Frattini, N. Pellegrini, D. Nicastro, O. de Sanctis, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **94**, 148.
- [11] L. Wang, X. Chen, J. Zhan, Y. Chai *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3189.
- [12] J. Ai, E. Biazar, M. Jafarpour, M. Montazeri *et al.*, *Int. J. Nanomed.*, 2011, **6**, 1117.
- [13] V.C. Sooryaa, S. Berchmans, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, B435.
- [14] D. Tonelli, B. Ballarin, L. Guadagnini, A. Mignani, E. Scavetta, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 7149.
- [15] W. Sun, M. Yang, R. Gao, K. Jiao, *Electroanalysis*, 2007, **19**, 1597.
- [16] M. Sahin, L. Ozcan, B. Usta, Y. Sahin, *Biosens. Bioelectron.*, 2009, **24**, 3492.
- [17] Y. Umezawa, K. Umezawa, H. Sato, *Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 507.
- [18] Y.-L. Hu, Y. Lu, G.-J. Zhou, X.-H. Xia, *Talanta* 2008, **74**, 760.
- [19] I. Gualandi, L. Guadagnini, S. Zappoli, D. Tonelli, *Electroanalysis*, 2014, **26**, 1544.
- [20] I. Gualandi, D. Tonelli, *Talanta*, 2013, **115**, 779.
- [21] B. Halliwell, M.A. Murcia, S. Chirico, O.I. Aruoma, *Crit. Rev. Food Sci.*, 1995, **35**, 7.
- [22] K. Ganesan, K.S. Kumar, P.V.S. Rao, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2011, **12**, 73.
- [23] M. Antolovich, P.D. Prenzler, E. Patsalides *et al.*, *Analyst*, 2002, **127**, 183.
- [24] I. Gualandi, L. Ferraro, P. Matteucci, D. Tonelli, *Electroanalysis*, 2015, **27**, 1906.
- [25] D. Li, G. Li, P. Lv, N. Ullah, C. Wang *et al.*, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 30602.
- [26] Y. Liu, X. Qu, H. Guo, H. Chen *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, 2006, **21**, 2195.
- [27] Y. Vlamidis, I. Gualandi, D. Tonelli, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, **799**, 285.
- [28] V.V. Sharma, I. Gualandi, Y. Vlamidis, D. Tonelli, *Electrochim. Acta*, 2017, **246**, 415.
- [29] S. Lupu, C. Lete, P.C. Balaure *et al.*, *Sensors*, 2013, **13**, 6759.
- [30] J. Wang, X.-J. Chen, K.-M. Liao *et al.*, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10**, 311.
- [31] Y. Xiao, F. Patolsky, E. Katz, J.F. Hainfeld, I. Willner, *Science*, 2003, **299**, 1877.
- [32] F.W. Campbell, R.G. Compton, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 241.
- [33] L. Guadagnini, B. Ballarin, D. Tonelli, *J. Nanopart. Res.* 2013, **15**, 1971.

Nanomaterials for the Development of Electrochemical Sensors

Some electrochemical sensors fabricated at the Department of Industrial Chemistry (University of Bologna) are described in order to highlight the potentialities of nanotechnologies in the field of sensing. Electrochemical deposition is the elective technique for the modification of conductive substrates. In particular, the nanomaterials exploited for the development of sensors are conductive or molecularly imprinted polymers, silver nanoparticles and a composite made of carbon nanotubes and reduced graphene oxide. The reported applications are related to the food field.